

09/848,318



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 4月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-103060

出 願 人

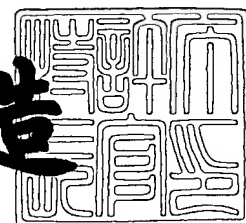
Applicant(s):

東ソー株式会社

2001年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3046466

【書類名】 特許願
【整理番号】 PA211-0438
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C02F 1/28

【発明者】

【住所又は居所】 山口県防府市桑南 1 丁目 1 4 番 1 7

【氏名】 岡 寛 健 吾

【特許出願人】

【識別番号】 000003300

【氏名又は名称】 東ソー株式会社

【代表者】 田代 圓

【電話番号】 (03)5427-5134

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-139393

【出願日】 平成12年 5月 8日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003610

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機物含有無機塩の精製方法及び食塩電解用精製塩

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機物含有無機塩粉体を造粒した後又は化学処理した後、加熱処理することを特徴とする有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 2】 有機物含有無機塩粉体の造粒物の密度が、有機物含有無機塩における無機塩の真密度の 70% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 3】 有機物含有無機塩粉体の造粒物の球相当平均径が、1 ～ 100 mm であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 4】 有機物含有無機塩粉体の造粒物の圧壊強度が 5 kg 以上であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 5】 加熱処理温度が、400℃ 以上であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 6】 加熱処理温度が、有機物含有無機塩における無機塩の融点以下であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 5 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 7】 加熱処理にロータリーキルンを用いることを特徴とする請求項 1 ～請求項 6 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 8】 加熱処理を移動層（シャフトキルン）にて行うことを特徴とする請求項 1 ～請求項 7 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 9】 有機物含有無機塩における無機塩が、アルカリ金属のハロゲン化物及び／又はアルカリ土類金属のハロゲン化物であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 8 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 10】 有機物含有無機塩における無機塩が、塩化ナトリウムであることを特徴とする請求項 1 ～請求項 8 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 1 1】塩化ナトリウムが、ジクロロエタンとアンモニアを反応させてエチレンアミン化合物を製造するジクロロエタン法エチレンアミン製造プロセスより発生する、エチレンアミンを含有した塩化ナトリウムであることを特徴とする請求項 1 0 記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 1 2】塩化ナトリウムが、エピクロロヒドリン製造プロセスより副生する塩化ナトリウムであることを特徴とする請求項 1 0 記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 1 3】有機物含有無機塩粉体を造粒し、加熱処理した後、水に溶解させ、濾過することを特徴とする請求項 1 ～請求項 1 2 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 1 4】有機物含有無機塩における無機塩が、塩化ナトリウムであり、請求項 1 ～請求項 1 3 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法により得られる食塩電解用精製塩。

【請求項 1 5】請求項 1 に記載の化学処理が、有機物含有無機塩粉体にアルカリ及び／又は酸化剤を混合することであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 1 6】アルカリが、アルカリ金属の水酸化物及び／又はアルカリ土類金属の水酸化物であることを特徴とする請求項 1 5 記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 1 7】アルカリが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 6 記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 1 8】加熱処理温度が、200℃以上であることを特徴とする請求項 1 5 ～請求項 1 7 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 1 9】加熱処理温度が、有機物含有無機塩における無機塩の融点以下であることを特徴とする請求項 1 5 ～請求項 1 8 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 2 0】加熱処理にロータリーキルンを用いることを特徴とする請求項 1 5 ～請求項 1 9 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 2 1】加熱処理を流動層にて行うことを特徴とする請求項 1 5～請求項 1 9 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 2 2】加熱処理を移動層（シャフトキルン）にて行うことを特徴とする請求項 1 5～請求項 1 9 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 2 3】有機物含有無機塩粉体にアルカリ及び／又は酸化剤を混合した後、造粒することを特徴とする請求項 1 5～請求項 2 2 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 2 4】有機物含有無機塩における無機塩が、アルカリ金属のハロゲン化物及び／又はアルカリ土類金属のハロゲン化物であることを特徴とする請求項 1 5～請求項 2 3 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 2 5】有機物含有無機塩における無機塩が、塩化ナトリウムであることを特徴とする請求項 1 5～請求項 2 3 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 2 6】塩化ナトリウムが、ジクロロエタンとアンモニアを反応させてエチレンアミン化合物を製造するジクロロエタン法エチレンアミン製造プロセスより発生する、エチレンアミンを含有した塩化ナトリウムであることを特徴とする請求項 2 5 記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 2 7】塩化ナトリウムが、エピクロロヒドリン製造プロセスより副生する塩化ナトリウムであることを特徴とする請求項 2 5 記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 2 8】有機物含有無機塩粉体を加熱処理した後、水に溶解させ、濾過することを特徴とする請求項 1 5～請求項 2 7 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法。

【請求項 2 9】有機物含有無機塩における無機塩が、塩化ナトリウムであり、請求項 1 5～請求項 2 8 のいずれかに記載の有機物含有無機塩の精製方法により得られる食塩電解用精製塩。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機物含有無機塩を高度に精製するための、新規な加熱処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、工場より排出される有機物含有無機塩の処理においては、無機塩中の有機物の種類や濃度、無機塩の種類や排出量等の差異により、また処理目標レベルの違いにより適用される処理方法や処理条件が異なってくる。

【0003】

例えば、有機物含有無機塩を粉体のまま処理するのに、該無機塩粉体を流動層や移動層（シャフトキルン）或いはロータリーキルンで加熱処理する方法が試みられた。しかし、流動層で有機物含有無機塩を加熱処理すると、無機塩の融点より低い温度でも無機塩粉体が凝集粗大化し、運転できなくなることが知られている（培風館「工業反応装置」p. 147、昭和59年2月25日出版）。同様に、ロータリーキルンにおいても、無機塩粉体の加熱処理時に、無機塩の融点よりかなり低い温度で、ロータリーキルンの炉壁に無機塩粉体が付着、スケーリングし、操作不能に陥ることが知られている。そのため、有機物含有無機塩粉体をそのまま、工業的に加熱処理することは困難であった。

【0004】

別の処理方法として、有機物含有無機塩を水に溶解した後、有機物を選択的に除去する方法も種々試みられた。

【0005】

例えば、特開平2-90985号公報には、有機物含有無機塩を水に溶解した後、固定床の活性炭塔にて有機物を吸着除去する方法が提案されている。確かに、該処理法では有機物を吸着除去できる。しかし、吸着処理を続けると、活性炭が有機物で飽和し、処理が不十分となる。そのため、安定した有機物除去を行うには、吸脱着操作を繰り返す必要があり、操作が煩雑となる。

【0006】

また、有機物含有無機塩を水に溶解した後、有機物を活性汚泥により炭酸ガスや水等の無害な物質に転化する生物学的処理法がある。該処理法は、環境保全の

面では優れている。しかし、水溶液中の無機塩濃度を高くすると活性汚泥が生存できなくなるため、無機塩濃度を低く抑えた操作が必要であり、即ち処理液量が多くなる。また、活性汚泥による処理速度は小さく、設備が大型化し、広い設置面積が必要となる。更には、活性汚泥の生存に適した条件を維持する必要があり、運転管理が煩雑となる。

【0007】

別の処理方法として、有機物含有無機塩の水溶液に酸化剤を添加して有機物を炭酸ガス、水等の環境上無害な物質に転化する化学的処理法がある。該処理法は、温度を高くしたり、酸化剤濃度を増すことで処理速度を大きくできる。しかし、有機物量にほぼ比例した薬剤添加が必要であり、高濃度の有機物を含む無機塩の処理は、コストが高む。また、有機物の濃度変動に対応した酸化剤添加量のコントロールが難しく、実用的ではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記従来法の種々の問題点を解決できる効果的、効率的な有機物含有無機塩の処理方法、すなわち、環境保全の面、資源の活用面から有機物含有無機塩を回収・再利用可能なまでに精製する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、有機物含有無機塩の精製方法について鋭意検討した結果、①有機物含有無機塩粉体を造粒した後、②化学処理した後、即ち、有機物含有無機塩粉体にアルカリ及び／又は酸化剤を混合した後、加熱処理することにより効果的、効率的に無機塩を高度に精製できる新規な事実を見出し本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、有機物含有無機塩粉体を造粒した後又は化学処理（有機物含有無機塩粉体にアルカリ及び／又は酸化剤を混合）した後、加熱処理することを特徴とする有機物含有無機塩の精製方法である。

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】

(有機物含有無機塩粉体を造粒した後、加熱処理する方法)

本発明における有機物含有無機塩粉体とは、無機塩粉体の内部及び／又は表面に有機物が存在した粉体を意味する。そしてこの無機塩は、特に限定されるものではなく、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム等のハロゲン化物、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム等の硫酸塩、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム等の硝酸塩、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム等の水酸化物、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム等の炭酸塩、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム等のリン酸塩等を挙げることができる。好ましくは、造粒が容易で加熱処理時に分解や反応を伴わない化合物であり、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の塩化物、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の臭化物、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の硫酸塩、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の水酸化物、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の炭酸塩、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のリン酸塩である。更に好ましくは、取り扱い量が多く、資源の有効活用の価値が高く、且つ水溶性の化合物であり、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を例示できる。これら無機塩は、単一化合物でも、複塩でも、また2種以上の混合物でも良い。最も好適な化合物は、塩化ナトリウムであり、中でも、ジクロロエタンとアンモニアを反応させてエチレンアミン化合物を製造するジクロロエタン法エチレンアミン製造プロセスより発生する、エチレンアミンを含有した塩化ナトリウムやエピクロロヒドリン製造プロセスより副生する塩化ナトリウムが好ましい。

【 0 0 1 3 】

該無機塩は、粉体であるが結晶水や付着水を含んだ状態であっても、乾燥した状態であっても構わない。造粒のしやすさ、加熱処理時の必要熱量から好ましくは、付着水分 0.05 ~ 15 wt %、更に好ましくは 0.1 ~ 10 wt % である。尚、水等の溶媒に溶解した液や、溶媒に懸濁したスラリーから溶媒を除去した粉体でも構わない。

【 0 0 1 4 】

また、該粉体の平均粒径は、特に限定しない。造粒しやすさから、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ ~ $1\ \text{mm}$ であり、より好ましくは 10 ~ $500\ \mu\text{m}$ である。また、その粒度分布は、特に限定するものではなく、シャープでも、ブロードであっても良い。

【 0 0 1 5 】

有機物も特に限定しないが、鎖式炭化水素、環式炭化水素等の炭化水素化合物、グルコース、でん粉等の炭水化物、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等のアルコール化合物、フェノール、ヒドロキノン等のフェノール化合物、エチルエーテル等のエーテル化合物、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド化合物、アセトン等のケトン化合物、酢酸エチル等のエステル化合物、ギ酸、酢酸、シュウ酸等のカルボン酸化合物、クロロホルム、二塩化エタン、ベンジルクロライド等の有機ハロゲン化合物、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ピペラジン、テトラエチレンペンタミン、メチルアミン等のアミン化合物、ピロリジン、ピペリジン等のイミン化合物、アゾベンゼン等のアゾ化合物、グリシン、リジン、フェニルアラニン、トリプトファン、アスパラギン酸等のアミノ酸、及び該有機物の誘導体、高分子を挙げることができ、いずれも加熱によって処理できる。加熱除去のしやすさから、含窒素化合物及び有機ハロゲン化合物が好ましく、中でもアミン化合物がより好ましく、さらに好ましくはエチレンアミン化合物である。該有機物は、単一化合物でも、また 2 種以上の混合物でも良い。

【 0 0 1 6 】

有機物の存在状態は、前述の様に無機塩粉体の結晶内、結晶外いずれでも良い

。結晶外の場合は、付着母液に溶解した状態や結晶の表面に付着した状態、結晶内の場合は、結晶子間や無機塩の1次粒子が集合した凝集粉体に包含された状態がある。

【0017】

この有機物の濃度は特に限定しない。有機物の濃度が高い場合は、加熱処理により有機物が燃焼し、そのエネルギーを利用できる。有機物濃度が低い場合、除去必要量が少なくて済む。有機物を効率的に除去できる好ましい有機物濃度は、無機塩（乾燥ベース）に対して、10wt ppm～50wt %、より好ましくは100～10000wt ppmである。

【0018】

また、本発明は、有機物含有無機塩粉体を造粒することを必須とするものである。本発明によれば、有機物含有無機塩粉体を造粒することで、有機物除去効率を著しく高められ、有機物含有無機塩粉体をそのまま加熱処理する場合に比べて、より低い温度より短時間で有機物を除去でき、無機塩を精製できる。

【0019】

この造粒方法は、無機塩の種類、平均粒径、粒度分布、含水率及び有機物の種類や濃度によって、最適な造粒装置、条件を適宜選択できる。この造粒方法により得られた造粒物の密度や強度については、特に限定しないが、加熱処理による有機物の除去効率を高める為には、密度は高いほど、強度は大きいほど良い。具体的には、密度は無機塩の真密度の70%以上が好ましく、より好ましくは80%以上である。ここで、真密度とは、無機塩の種類によって固有の密度であり、多孔質固体の空隙部を除いた部分の密度である。例えば、塩化ナトリウムでは 2.164 g/cm^3 、塩化カリウムでは 1.988 g/cm^3 である。また、強度は木屋式硬度計にて測定した圧壊強度5kg以上、より好ましくは10kg以上である。密度が高く、強度が大きいと、加熱処理時に破碎されにくく、操作が容易になる。また、この時加熱処理による有機物の除去効率が飛躍的に向上する。

【0020】

造粒装置は、転動造粒、流動層造粒、攪拌造粒、解砕造粒、圧縮成形、押出し成形、熔融造粒等があるが、無機塩の種類、平均粒径、粒度分布、含水率及び有

機物の種類や濃度によって適宜選定できる。好ましい造粒装置は、造粒物の密度と強度をより大きく、且つ、生産性を高くできる圧縮成形機であり、ブリケッティングマシンが最適である。

【0021】

造粒をより具体的に、ブリケッティングマシンを使用する場合について説明する。

【0022】

ブリケット形状は、ピロー形、アーモンド形、レンズ形、フィンガ形等があるが、いずれでも構わない。しかし、その製造、取り扱いが容易であること、加熱処理時の造粒物の形状維持及び有機物の除去効率面から、ピロー形、アーモンド形で、球相当平均径は1～100mmが好ましい。球相当平均径は、造粒物の幾何学的形状からの体積を球に換算した平均直径である。ここで、ピロー形造粒物のサイズと球相当平均径の1例を以下に示す。

【0023】

造粒物サイズ	球相当平均径
縦 30mm×横 20mm×厚み 10mm	18mmφ
縦 150mm×横 100mm×厚み 50mm	90mmφ

ブリケッティングマシンは2個のロール間の圧縮力（ロール圧）で成形するが、該ロール圧は無機塩の種類、粒径、粒度分布、水分濃度等によって異なる。造粒物のブリケットの密度が、無機塩の真密度の70%以上、より好ましくは80%以上となるようにロール圧を設定するのが良い。

【0024】

本発明では、有機物含有無機塩を造粒した後、加熱処理するものであり、この加熱処理形式としては、固定層、移動層（シャフトキルン）、流動層、ロータリーキルン等を挙げることができる。無機塩の種類や処理量、有機物の種類や濃度、処理目標濃度の設定等によって好適な装置形式は異なるが、移動層（シャフトキルン）、ロータリーキルンが好ましく、特にロータリーキルン方式が、大量処理に向いており、また運転操作も容易であり、より好ましい。

【0025】

このロータリーキルンを用いて加熱処理する操作について、以下に具体的に説明する。この加熱処理条件としては、処理温度、処理時間が重要である。加熱処理温度は、有機物の種類、濃度、無機塩の種類、無機塩中での有機物の存在状態、そして経済性等を考慮して選定する。好ましい温度は400℃以上、より好ましくは500℃以上である。温度は高い程、有機物を効率良く加熱処理できる。また、温度は、無機塩の一部の溶融、スケーリング、操作性の低下等を考慮すると、無機塩の融点以下が好ましい。より好ましくは、無機塩の融点よりも30℃低い温度である。この時有機物除去はより効率的となり、スケーリングもなく、操作性が向上する。ロータリーキルンは、炉壁から熱を供給する外熱式でも、炉内に燃焼バーナーを備えた内燃式（直燃式、直火式）でも、いずれも好適に用いることができ、無機塩の種類、処理温度等によって適宜選択する。また、内燃式では無機塩とガスの流れ方向を同じにする並流式、逆方向にする向流式があるが、どちらでも構わない。熱効率、経済性の面から、向流式が好ましい。炉内のガスは、酸素等の酸化性ガスを含んでいるのが好ましい。酸化性ガスを含む場合、有機物のほとんどは燃焼除去できる。ロータリーキルンでの無機塩の滞在時間は1～200分、より好ましくは5～100分である。本発明の方法では、有機物の除去効率が高く、処理時間を短くできる。こうして、有機物含有無機塩粉体の造粒物は効果的に効率良く加熱処理でき、無機塩を精製できる。

【0026】

加熱処理後の有機物濃度は、無機塩に対して（乾燥ベース）、TOC（全有機態炭素）で50wtppm以下、10wtppm以下にもでき、更には5wtppm以下にもできる。そして、この精製された無機塩は、再度化学原料等に使用でき、資源の有効活用になる。

【0027】

また、本発明では、有機物含有無機塩を造粒後、加熱処理した処理塩を水に溶解させて濾過しても良い。この時、加熱処理時に装置材料のレンガ等から混入したシリカやアルミナ等の水不溶分を除去でき精製度が向上する。また、有機物の燃焼時に一部炭化した固体を除去できる。したがって、前述の炉内ガスは、水素、一酸化炭素等の還元性物質を含んでいても良く、この時生成した炭化物を濾過

除去することでその精製度は大きく向上する。即ち、この水溶解、濾過操作を加えることは、本発明の好ましい態様となり、特徴となる。したがって、水に溶解する無機塩が本発明のより好ましい対象となる。該処理塩を溶解するために用いる水は、工業用水でも、純水でも、また該処理塩と同じ種類の塩が溶解していても、また、他の塩が溶解していても構わない。また、該水溶液中の無機塩の濃度は処理塩を利用するのに適した濃度であれば良い。好ましくは、5 wt %～飽和濃度であり、より好ましくは10 wt %～飽和濃度である。

【0028】

該無機塩が塩化ナトリウムや塩化カリウムの時、電解原料（電解用精製塩）として回収し、再利用することができ、好ましい利用となる。また、処理後有機物が、わずかに残存している場合、これを酸化剤で分解したり、或いは活性炭に吸着して除去することで、無機塩をより高度に精製できる。この場合の酸化分解、活性炭吸着は極めて容易である。

【0029】

（有機物含有無機塩粉体にアルカリ及び／又は酸化剤を混合した後、加熱処理する方法）

また、本発明は、有機物含有無機塩粉体にアルカリ及び／又は酸化剤を混合した後加熱処理する。本発明によれば、有機物除去効率を著しく高くでき、より低い温度、より短時間で、無機塩を高度に精製できる。本発明における有機物含有無機塩粉体とは、無機塩粉体の内部及び／又は表面に有機物が存在した粉体を意味し、その詳細は前述した通りである。また、有機物についても前述と同じである。

【0030】

アルカリ及び／又は酸化剤は、加熱処理時に有機物の除去効率を高くしたり、有機物含有無機塩粉体のバインダーとして作用し、それを造粒するものであれば良い。アルカリ及び／又は酸化剤は、1種でも2種以上添加しても良い。

【0031】

アルカリとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩を挙

げることができる。より具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の水酸化物、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の酸化物、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の炭酸塩などが挙げられる。この中で、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の水酸化物、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の酸化物がより好ましい。特に好ましくは、リチウム、ナトリウム、カリウムの水酸化物であり、有機物除去効果が大きい。

【0032】

酸化剤としては、次亜ハロゲン酸又はその塩、亜ハロゲン酸又はその塩、ハロゲン酸又はその塩、過ハロゲン酸又はその塩、過酸化水素、過マンガン酸塩、重クロム酸塩などをあげることができる。この中でより好ましい酸化剤は、塩素酸塩である。

【0033】

このアルカリ及び／又は酸化剤は、固体でも、水溶液やスラリーで添加しても良い。その添加量は、アルカリ及び／又は酸化剤の種類、有機物の種類や濃度、無機塩の種類、加熱処理の温度や時間などにより異なるが、好ましくは有機物含有無機塩に対して重量比で0.01～20%、より好ましくは0.1～10%である。その添加、混合は、通常用いられる容器回転型、容器固定型、複合型混合機でも、前記の分離機から取り出す際にアルカリの水溶液及び／又は酸化剤の水溶液をシャワーリングして混合しても、或いは後述する加熱装置内で添加し、混合しても良い。

【0034】

有機物含有無機塩粉体にアルカリ及び／又は酸化剤を混合した後、加熱処理するが、加熱処理の前に該有機物含有無機塩粉体を造粒しても良い。造粒装置、造粒条件、造粒物形状等は、前述した通りにできる。

【0035】

加熱処理形式としては、固定層、移動層（シャフトキルン）、流動層、ロータ

リーキルン等を挙げることができる。無機塩の種類や処理量、有機物の種類や濃度、無機塩の大きさ等によって好適な装置形式は異なるが、流動層、ロータリーキルンが好ましく、特にロータリーキルン方式が、大量処理に向いており、また運転操作も容易であり、より好ましい。

【 0 0 3 6 】

このロータリーキルンを用いて加熱処理する操作について、以下に具体的に説明する。この加熱処理条件としては、処理温度、処理時間が重要である。加熱処理温度は、有機物の種類、濃度、無機塩の種類、無機塩中での有機物の存在状態、そして粉又は造粒物といった形状等を考慮して選定する。好ましい温度は200℃以上、より好ましくは300℃以上である。温度は高い程、有機物を効率良く加熱処理できる。そして有機物含有無機塩が造粒物である時400℃以上、500℃以上にもできる。また、温度は、無機塩の一部の溶融、スケーリング、操作性の低下等を考慮すると、無機塩の融点以下が好ましい。より好ましくは、無機塩の融点よりも30℃低い温度である。この時有機物除去はより効率的となり、スケーリングもなく、操作性が向上する。ロータリーキルンは、炉壁から熱を供給する外熱式でも、炉内に燃焼バーナーを備えた内燃式（直燃式、直火式）でも、いずれも好適に用いることができ、無機塩の種類、処理温度等によって適宜選択する。また、内燃式では無機塩とガスの流れ方向を同じにする並流式、逆方向にする向流式があるが、どちらでも構わない。熱効率、経済性の面から、向流式が好ましい。炉内のガスは、酸素等の酸化性ガスを含んでいるのが好ましい。酸化性ガスを含む場合、有機物のほとんどは燃焼除去できる。ロータリーキルンでの無機塩の滞在時間は1～300分、より好ましくは5～200分である。本発明の方法では、有機物の除去効率が高く、処理時間を短くできる。こうして、アルカリ及び／又は酸化剤が混合された有機物含有無機塩粉体又はこの造粒物は効果的に効率良く加熱処理でき、無機塩を精製できる。

【 0 0 3 7 】

加熱処理後の有機物濃度は、無機塩に対して（乾燥ベース）、TOC（全有機態炭素）で50wtppm以下、10wtppm以下にもでき、更には5wtppm以下にもできる。そして、この精製された無機塩は、再度化学原料等に使用

でき、資源の有効活用になる。

【 0 0 3 8 】

また、本発明では、有機物含有無機塩を、加熱処理した後、水に溶解し、濾過しても良い。この時、加熱処理時に装置材料のレンガ等から混入したシリカやアルミナ等の水不溶分を除去でき精製度が向上する。また、有機物の燃焼時に一部炭化した固体を除去できる。したがって、前述の炉内ガスは、水素、一酸化炭素等の還元性物質を含んでいても良く、この時生成した炭化物を濾過除去することでその精製度は大きく向上する。即ち、この水溶解、濾過操作を加えることは、本発明の好ましい態様となり、特徴となる。したがって、水に溶解する無機塩が本発明のより好ましい対象となる。該処理塩を溶解するために用いる水は、工業用水でも、純水でも、また該処理塩と同じ種類の塩が溶解していても、また、他の塩が溶解していても構わない。また、該水溶液中の無機塩の濃度は処理塩を利用するのに適した濃度であれば良い。好ましくは、5 w t % ~ 飽和濃度であり、より好ましくは1 0 w t % ~ 飽和濃度である。

【 0 0 3 9 】

該無機塩が塩化ナトリウムや塩化カリウムの時、電解原料（電解用精製塩）として回収し、再利用することができ、好ましい利用となる。また、処理後有機物が、わずかに残存している場合、これを酸化剤で分解したり、或いは活性炭に吸着して除去することで、無機塩をより高度に精製できる。この場合の酸化分解、活性炭吸着は極めて容易である。

【 0 0 4 0 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【 0 0 4 1 】

尚、実施例、比較例に示す全有機態炭素濃度（以下、T O C濃度という）、全窒素化合物濃度（以下、T - N濃度という）は、加熱処理した無機塩ベースの値であり、また、この無機塩を超純水に溶解後、清澄液を以下の分析装置にて分析した。

【0042】

TOC濃度は島津製作所製の全有機態炭素計（TOC-5000A）、T-N濃度は三菱化学（株）製の全窒素分析計（TN-05）、を用い測定した。

【0043】

実施例 1

二塩化エタンとアンモニアを原料としたエチレンアミン製造工程から副生してきた塩化ナトリウム（以下、副生塩という）には、エチレンアミン化合物が0.18wt%、水分が2.4wt%含まれていた。該副生塩1トン进行ロール径52cm、ロール幅16.5cmのブリケッティングマシンで連続的に造粒した。得られたブリケットは、ピロー型で1個あたりの重量が約10g、密度は1.94g/cm³と高く、木屋式硬度計で測定した圧壊強度は平均48kgと高かった。

【0044】

該ブリケットを、内燃式ロータリーキルン（内径300mmφ×長さ2.9m）にて、バーナー温度650℃で連続的に加熱処理した。ブリケットのフィード速度は37kg/Hr、ロータリーキルンでの滞在時間は37分であり、2時間連続運転した。その結果、ロータリーキルンにはスケーリングが全く見られず、最後まで安定操作が可能であった。また、ロータリーキルンで処理した副生塩250gを、純水750gに溶解し、炭化物を濾過にて除去した後、濾液の品質を解析した。TOC濃度は8wtppm、T-N濃度は20wtppmと高度に精製された塩化ナトリウム水溶液を回収できた。

【0045】

比較例 1

実施例1で用いた副生塩を造粒することなく、粉末のまま外熱式ロータリーキルンで処理した。ロータリーキルンの内径は120mm、加熱部の長さは1.5mで、加熱部の温度を470℃とした。その結果、副生塩が炉壁にスケーリングし、ロータリーキルン内に副生塩が滞留し、連続処理できなかった。

【0046】

そこで、加熱部の温度を450℃とし、副生塩供給速度2.4kg/Hr、滞

在時間46分で連続的に処理した。その結果、連続運転は可能であったが、処理した副生塩250gを純水750gに溶解し、炭化物を濾過にて除去した後、濾液の品質を解析したところ、TOC濃度88wtppm、T-N濃度124wtppmで処理が不十分であった。

【0047】

実施例2

実施例1で用いた副生塩500kgをブリケットティングマシンにて造粒し、ピロー型(約42g/個)のブリケットを得た。ブリケットの密度は 1.91 g/cm^3 と高く、また、木屋式硬度計で測定した圧壊強度は平均97kgと高かった。

【0048】

該ブリケットの250g(6個)を、550℃の電気炉で15分間加熱処理した。処理副生塩240gを純水720gに溶解し、炭化物を除去したところ、TOC濃度8wtppm、T-N濃度36wtppmと、十分処理できた。

【0049】

比較例2

実施例1で用いた副生塩を造粒することなく、粉末のまま白金ルツボに260g仕込み、550℃の電気炉で15分間加熱処理した。処理副生塩250gを純水750gに溶解し、炭化物を除去したところ、TOC濃度120wtppm、T-N濃度180wtppmで処理が不十分であった。

【0050】

実施例3

エピクロロヒドリン工程から副生してきた塩化ナトリウムには、TOCが5000wtppm、水分が2wt%含まれていた。該塩化ナトリウム50kgをブリケットティングマシンで造粒し、ピロー型(約10g/個)のブリケットを得た。ブリケットの密度は、 1.9 g/cm^3 と高く、また、木屋式硬度計で測定した圧壊強度は平均30kgと高かった。

【0051】

該ブリケットを、内燃式ロータリーキルン(内径300mmφ×長さ2.9m

）にて、バーナー温度700℃で連続的に加熱処理した。ブリケットのフィード速度は20kg/Hr、ロータリーキルンでの滞在時間は50分であり、3時間連続運転した。その結果、ロータリーキルンにはスケーリングが全く見られず、最後まで安定操作が可能であった。また、処理塩の300gを900gの超純水に溶解し、炭化物を濾過にて除去した後、濾液の品質を解析した。TOC濃度は、20wtppmで高度に精製された塩化ナトリウム水溶液を回収できた。

【0052】

比較例3

実施例3で用いたエピクロロヒドリン工程からの副生塩を、造粒しないでロータリーキルンにて処理した。ロータリーキルンは実施例3と同じ内燃式であり、燃焼ガスの温度を700℃とした。該副生塩を20kg/Hrで連続的にフィードしたが、ロータリーキルンの炉壁に塩がスケーリングし、炉内の塩の滞留量が経時的に増加したため、2時間後に運転を止めた。

【0053】

実施例4

実施例1で用いた副生塩粉末25gに対して50wt%の水酸化ナトリウム水溶液2gを添加、混合した後、白金ルツボに全量仕込み、450℃とした電気炉に入れ加熱処理した。1時間後、白金ルツボを取り出し冷却したところ、処理塩は白色であり、該処理塩の全量を超純水75gに溶解した。溶解液は清澄で炭化物はなく、その水溶液の品質を解析した。TOC濃度は4wtppm、T-N濃度80wtppmであり、450℃処理で十分であった。

【0054】

比較例4

実施例1で用いた副生塩粉末25gをそのまま白金ルツボに仕込み、450℃とした電気炉に入れ1時間加熱処理した。処理塩は灰色で、その全量を超純水75gに溶解したところ、微細で黒色の炭化物が浮遊しており、これを濾過にて除去した。そして、濾液の品質を解析した。その結果、TOC濃度84wtppm、T-N濃度92wtppmで処理は不十分であった。

【0055】

実施例 5

実施例 1 で用いた副生塩粉末 2 0 k g に 5 0 w t % の水酸化ナトリウム 0 . 8 k g を添加、混合・混練した。該副生塩粉末を、外熱式ロータリーキルン（内径 1 2 0 m m ϕ \times 長さ 1 . 5 m）にて、加熱炉の温度 4 0 0 $^{\circ}$ C で連続的に処理した。副生塩粉末のフィード速度は 0 . 8 k g / H r、ロータリーキルンでの滞在時間は 2 H r であり、8 時間連続運転した。得られた処理塩は白色で、その 3 0 0 g を 9 0 0 g の超純水に溶解した。その液は清澄で、炭化物はなく、そのまま品質を解析した。その結果、T O C 濃度 2 4 w t p p m、T - N 濃度 1 0 0 w t p p m で十分処理できた。

【 0 0 5 6 】

実施例 6

実施例 1 で用いた副生塩粉末を実施例 5 で用いた外熱式ロータリーキルンにて連続的に処理した。加熱炉の温度は 4 0 0 $^{\circ}$ C、副生塩粉末のフィード速度は 0 . 8 k g / H r、ロータリーキルンでの滞在時間を 2 . 5 H r とした。また、ロータリーキルンの副生塩フィード部から 0 . 5 m のところで、固形 N a O H 0 . 0 4 k g / H r の速度で連続的にフィードし、ロータリーキルン内で混合しながら、副生塩を加熱処理した。得られた処理塩は白色で、その 3 0 0 g を、超純水 9 0 0 g に溶解した。その液は清澄で炭化物はなく、そのまま品質を解析した。その結果、T O C 濃度 2 8 w t p p m、T - N 濃度 1 1 2 w t p p m で十分処理できた。

【 0 0 5 7 】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、有機物含有無機塩を高度に精製でき、環境保全及び無機塩の有効利用が図れるとともに、有機物含有無機塩を効果的、効率的に加熱処理でき、装置のコンパクト化、小型化が可能になる。

【 0 0 5 8 】

また、有機物含有無機塩の加熱処理装置へのスケーリングを回避でき、連続処理が容易となり、生産性及び運転操作性が向上するとともに、該無機塩中の有機物の変動に対しても、無機塩を高度に安定して精製できる。

【 0 0 5 9 】

さらに、エチレンアミンプラントからの有機物含有無機塩を高度に精製でき、食塩電解の原料（電解用精製塩）に使用可能となる。

【 0 0 6 0 】

このように本発明の方法によれば、有機物含有無機塩を、効果的、効率的に精製できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来法の種々の問題点を解決できる効果的、効率的な有機物含有無機塩の処理方法、すなわち、環境保全の面、資源の活用面から有機物含有無機塩を回収・再利用可能なまでに精製する方法を提供する。

【解決手段】 有機物含有無機塩粉体を造粒した後又は化学処理（有機物含有無機塩粉体にアルカリ及び／又は酸化剤を混合）した後、加熱処理し有機物含有無機塩を精製する。

【選択図】 選択図なし

特2001-103060

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-103060	
受付番号	50100481717	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0095
作成日	平成13年 4月10日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 4月 2日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003300]

1. 変更年月日 1990年12月 2日

[変更理由] 住所変更

住 所 山口県新南陽市開成町4560番地

氏 名 東ソー株式会社